

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-229926
(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-039104

(71)Applicant : KANSAI RESEARCH INSTITUTE

(22)Date of filing : 17.02.2000

(72)Inventor : YADA SHIZUKUNI
KINOSHITA HAJIME

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-BASED SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-energy density negative electrode material for a high output lithium-based secondary battery having high energy density, as well as highly efficient charge acceptance.

SOLUTION: The negative electrode material for the lithium based secondary battery is formed of a carbonaceous material, having a specific surface area of 20–1,000 m²/g in a BET method to provide initial efficiency of 30% or higher and a capacity of 300 mAh/g or higher in discharge at a speed of 4,000 mA/g.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-229926

(P2001-229926A)

(43)公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

テーマート^{*}(参考)

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

5 H 0 2 9
D 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願2000-39104(P2000-39104)

(22)出願日 平成12年2月17日 (2000.2.17)

(71)出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72)発明者 矢田 静邦

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 木下 肇

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

株式会社関西新技術研究所内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム系二次電池用負極材料

(57)【要約】

【課題】高エネルギー密度を有する高出力リチウム系二次電池用負極材料を提供すること、および高エネルギー密度を有しつつ高率充電受け入れが可能な高出力リチウム系二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【解決手段】1. BET法による比表面積が20~1000m²/gである炭素系材料からなり、初期効率30%以上、4000mA/gの速度での放電において300mAh/g以上の容量を有することを特徴とするリチウム系二次電池用負極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】BET法による比表面積が $20\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ である炭素系材料からなり、初期効率30%以上、 4000mA/g の速度での放電において 300mAh/g 以上の容量を有することを特徴とするリチウム系二次電池用負極材料。

【請求項2】前記炭素系材料が、アモルファス系材料である請求項1に記載のリチウム系二次電池用負極材料。

【請求項3】前記炭素系材料が、炭素粒子表面を炭素質材料で被覆した積層材料である請求項1に記載のリチウム系二次電池負極材料。

【請求項4】炭素粒子を炭素質材料被膜形成物質との共存下に加熱することにより、炭素粒子表面に炭素質材料被覆層を形成させることを特徴とするリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】前記炭素粒子が、アモルファス系材料粒子である請求項4に記載のリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項6】前記炭素粒子が、活性炭粒子である請求項5に記載のリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項7】加熱温度が、 $500\sim1500^\circ\text{C}$ である請求項4～6のいずれかに記載のリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高エネルギー密度と高出力とを兼ね備えたリチウム系二次電池用負極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境の保全および省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、深夜電力貯蔵システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、電気自動車用の蓄電システムなどが注目を集めている。

【0003】これらの蓄電システムにおける第一の要求事項は、用いられる電池のエネルギー密度が高いことである。この様な要求に対応すべく、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合(LIBES)などにより、高エネルギー密度電池の有力候補として、リチウムイオン電池の開発が精力的に進められている。

【0004】第二の要求事項は、電池の出力特性が安定していることである。例えば、高効率エンジンと蓄電システムとの組み合わせ(例えば、ハイブリッド電気自動車)、或いは燃料電池と蓄電システムとの組み合わせ

(例えば、燃料電池自動車)において、エンジン或いは燃料電池が最大効率で運転するためには、一定出力での運転が必須であり、負荷側の出力変動或いはエネルギー回生に対応するために、蓄電システムにおける高出力放電特性および/または高率充電受け入れ特性が要求されている。

【0005】現在、高出力蓄電デバイスとしては、電極

に活性炭を用いた電気二重層キャパシタがあり、 $2\text{kW}/1$ を超える出力特性を有する大型キャパシタが開発されている。しかしながら、そのエネルギー密度は $1\sim5\text{Wh}/1$ 程度に過ぎないので、単独で上述の蓄電システムを構成することは難しい。

【0006】一方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、 $2\text{kW}/1$ 以上の高出力を実現し、かつ $160\text{Wh}/1$ 程度のエネルギー密度を有している。しかしながら、そのエネルギー密度をより一層高めるとともに、高温での安定性をさらに改善させることにより、信頼性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

【0007】また、リチウムイオン電池においても、高出力化への研究が進められている。例えば、DOD50%において $3\text{kW}/1$ を超える高出力のリチウムイオン電池が開発されているが、そのエネルギー密度は $100\text{Wh}/1$ 以下であり、リチウムイオン電池の最大の特徴である高エネルギー密度を敢えて抑制した設計となっている。

【0008】上記の様に高出力($2\text{kW}/1$ 以上)と高エネルギー密度($180\text{Wh}/1$ 以上)とを兼ね備えた電池の実用化が強く要望されているが、現在のところ、この技術的要件に応える電池は、開発されていない。特に、高エネルギー密度化における高いポテンシャルを有するリチウム系二次電池は、エネルギー密度 $250\sim300\text{Wh}/1$ において、その出力は $1\text{kW}/1$ 以下であり、高エネルギー密度と高出力との同時達成は、難しい。

【0009】高エネルギー密度と高出力との同時達成のためには、負極材料、正極材料、電解液などの各種の電池構成材料からの多面的なアプローチが必要である。例えば、リチウムイオン電池を作製するに際し、負極材料として公知の黒鉛系材料、炭素材料などを使用する場合には、例えば5分レベルの急速な放電(4000mA/g の電流密度)において、その容量は1時間レベルの放電(300mA/g の電流密度)時に比べて著しく低下する。従って、高エネルギー密度と高出力とを兼ね備えたリチウム系二次電池開発のためには、大きなブレーキスルーが必要である。

【0010】また、高出力用デバイスであるキャパシタに用いられる活性炭は、一般的に比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。この様なキャパシタ用活性炭にリチウムイオンをドーピングする場合には、その効率が著しく低いこと、また、電極化時の密度も低いことなどの理由により、この様な活性炭をリチウム二次電池に用いることは、難しかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、高エネルギー密度を有する高出力リチウム系二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【0012】本発明は、さらに、高エネルギー密度を有し、かつ高率充電受け入れが可能な高出力リチウム系二

次電池用負極材料を提供することも目的とする。

【0013】

【課題を解決する手段】本発明者は、上記のごとき従来技術の問題点を問題点に留意しつつ、研究を進めた結果、特定の物性を備えた炭素系材料がリチウム二次電池用負極材料として優れた機能を發揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、下記のリチウム二次電池用負極材料を提供する。

1. BET法による比表面積が $20\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ である炭素系材料からなり、初期効率30%以上、 4000mA/g の速度での放電において 300mAh/g 以上の容量を有することを特徴とするリチウム系二次電池用負極材料。

2. 前記炭素系材料が、アモルファス系材料である上記項1に記載のリチウム系二次電池用負極材料。

3. 前記炭素系材料が、炭素粒子表面を炭素質材料で被覆した積層材料である上記項1に記載のリチウム系二次電池負極材料。

4. 炭素粒子を炭素質材料被膜形成物質との共存下に加熱することにより、炭素粒子表面に炭素質材料被覆層を形成させることを特徴とするリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

5. 前記炭素粒子が、アモルファス系材料粒子である上記項4に記載のリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

6. 前記炭素粒子が、活性炭粒子である上記項5に記載のリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

7. 加熱温度が、 $500\sim1500^\circ\text{C}$ である上記項4～6のいずれかに記載のリチウム系二次電池用負極材料の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】本発明におけるリチウム系二次電池用負極材料は、BET法による比表面積が $20\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ である炭素系材料からなり、初期効率30%以上、 4000mA/g の速度での放電において 300mAh/g 以上の容量を有することを特徴とする。

【0017】本発明によるリチウム系二次電池用負極材料は、BET法による比表面積が、 $50\sim800\text{m}^2/\text{g}$ の炭素質材料であることがより好ましく、 $100\sim600\text{m}^2/\text{g}$ の炭素質材料であることがさらに好ましい。比表面積が小さすぎる場合には、充分な出力が得られない。これに対し、比表面積が大きすぎる場合には、リチウムイオンの初期充放電効率が著しく低下するとともに、該負極材料を用いた電極の密度が低下して、体積あたりの容量が減少する。また、該負極材料から電解質へのリチウムイオンの移動速度を高めるためには、電解質が活物質内部まで充分に進入できる必要があり、そのためには、特に細孔直径 $10\sim10\text{\AA}$ の細孔量に適切にコントロールすることが好ま

しい。

【0018】本発明におけるリチウム系二次電池用負極材料は、上記の特性ないし構造を有している限り、特に限定されるものではないが、活物質内でのリチウムイオンの移動を考慮すると、アモルファス状炭素材料であることがより好ましい。アモルファス状炭素材料は、黒鉛などの結晶性材料に比べ、その充放電曲線がなだらかであるため、リチウムをより高率で充放電することが可能である点でも、より好適である。

【0019】本発明のリチウム系二次電池用負極材料の容量は、通常 300mAh/g 以上であり、より好ましくは 400mAh/g 以上であり、特に好ましくは 500mAh/g 以上である。従来技術においては、リチウムイオン電池の負極活物質としては、 $200\sim300\text{mAh/g}$ 程度の材料を使用するのが一般的である。しかしながら、高出力電池を得るためにには、後述の様に電解液を保持する負極の気孔率を(負極材料自体の気孔率と成形された負極中の負極材料粒子間隙に起因する気孔率の総和)が $35\%\sim60\%$ 程度となるよう設定することが好ましく、活物質容量が 300mAh/g 以下の場合には、電極体積当たりの容量が一般的なリチウムイオン電池に比して小さくなるので、電池のエネルギー密度が低下する。

【0020】上記要件を満足する好適なリチウム系二次電池用負極材料としては、アモルファス状炭素(非晶質炭素、ポリアセン系物質など)の炭素系材料が挙げられる。

【0021】本発明のリチウム系二次電池用負極材料としては、核となる炭素粒子(核炭素粒子)表面に炭素質材料(非晶質炭素、ポリアセン系物質など)を被覆することにより得られ、比表面積が $20\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 程度の炭素質材料(積層粒子材料)が特に好ましい。

【0022】負極材料として積層粒子材料を使用する場合には、核炭素粒子として、比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭、木炭、ポリアセン系物質などが使用される。核炭素粒子の比表面積は、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上程度であることがより好ましい。また、被覆材料としては、非晶質炭素、ポリアセン系物質などが例示される。

【0023】この様な核炭素粒子(以下「活性炭」をもって代表させる)と被覆層とからなる積層粒子材料は、例えば、以下の様にして製造することができる。すなわち、平均粒径 $1\sim500\mu\text{m}$ 程度(より好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$)の活性炭を、フェノール樹脂、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンスルフィド、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチ系繊維、コークスなどの共存下に熱処理することによりその表面に被覆層を形成させるか、或いは熱処理により被覆層を形成しうる炭素前駆体(それ自身液状である有機物質ならびに有機溶媒に溶解し得る有機物質；タール、ピッチ、合成樹脂など)を予め活性炭表面にコーティングした後、熱処理するか、或いは気相での熱処理により被覆層を形成し得るキシレン、ベンゼンな

どの炭化水素を含む不活性雰囲気中で活性炭を熱処理するなどの手法により、得られる。活性炭としては、得られる積層粒子材料が所望の特性を発揮する限り、その原料などに特に制限はなく、石油系、石炭系、植物系、高分子系などの各種の原料から得られた市販品を使用することができる。熱処理温度は、活性炭表面を非晶質炭素、ポリアセン系物質などのアモルファス系炭素質材料により被覆するために、500°C～1500°C程度の温度で行なうことが好ましく、特に400～800°C程度の熱処理により、活性炭表面をポリアセン系物質により被覆することが好ましい。ポリアセンによる被覆層を備えた積層粒子材料は、リチウムをドープした状態において、150°C程度の温度における電解液との反応による発熱が少ないので、安全性の観点から公的である。

【0024】材料粒子としての活性炭表面を被覆する炭素質材料の量は、原料とする活性炭の構造(細孔直径、気孔率など)応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常活性炭重量を基準として10～80%程度である。

【0025】本発明のリチウム系二次電池用負極材料は、公知の手法により負極に成型した後、電池の構成材料として使用される。

【0026】例えば、本発明の負極材料を使用する電極は、公知の電極製造技術により、結着剤である樹脂の有機溶剤溶液を用いて、負極材料を集電体である金属上に塗着し、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより、得られる。

【0027】本発明によるリチウム系二次電池用負極材料あるいはこのリチウム系二次電池用負極材料を用いた電極中には、あらかじめリチウムをドープしておくことができる。リチウムをドープしておくことにより、電池の初期効率、容量および出力特性を制御することが可能である。

【0028】

【発明の効果】本発明によるリチウム系二次電池用負極材料は、初期効率30%以上、好ましくは50%以上であり、4000mA/gの速度での放電で300mAh/g以上、好ましくは、400mAh/g以上である。この値は、例えば、上述の方法で得られる本発明のリチウム系二次電池用負極材料を用いた電極において測定可能である。BET法による比表面積が20～1000m²/gの炭素質材料においても、上記の初期効率および容量を達成し得ない場合には、高エネルギー密度と高出力とを兼ね備えたリチウム系二次電池を得ることはできない。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

市販のピッチ系活性炭(粒径10μm；比表面積2000m²/g)5gをステンレスメッシュ製の籠に入れ、等方性ピッチ

(軟化点：270°C)10gを入れたセラミック製皿の上に置き、小型円筒炉(炉心管内径100mm)を用いて加熱処理を行った。加熱処理は、窒素雰囲気下で行い、窒素流量は0.5l/minとした。加熱処理は、被加熱処理物を700°Cまで昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により、60°Cまで冷却した後、炉から取り出した。

【0030】得られた炭素質材料被覆活性炭は、原料ピッチ系活性炭に比して、重量が50%程度増加しており、BET法による比表面積(測定使用機：ユアサイオニクス社製「NOVA1200」)の測定を行ったところ、550m²/gであった。

【0031】次いで、上記で得られた炭素質材料被覆活性炭100重量部、アセチレンブラック10重量部およびPVdF(ポリフッ化ビニリデン)10重量部とNMP(N-メチルピロリドン)200重量部とを混合して、スラリーを得た。次いで、該スラリーを厚さ14μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、厚さ60μmの電極を得た。得られた電極密度は、1.01g/ccであった。

【0032】上記で得られた電極を作用極とし、金属リチウムを対極および参照極とし、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを3:7重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を電解液として、アルゴンドライボックス中で電気化学セルを作成した。リチウムのドーピングは、まずリチウム電位に対して1mVになるまで活物質重量に対して100mA/gの速度で行い、さらにリチウム電位に対して1mVの定電圧を20時間印可して、ドーピングを終了した。次いで、活物質重量に対し100mA/gの速度でリチウム電位に対して2Vまで脱ドーピングを行ったところ、放電容量605mAh/g、初期効率56%の値を得た。

【0033】次に、充電速度および放電速度を変化させて、容量測定を行った。すなわち、4000mA/gの放電あるいは5分(リチウム電位に対して1mVになるまで活物質重量に対して4000mA/gの速度で行い、更にリチウム電位に対して1mVの定電圧を印可して、総充電時間を5分間とした)の充電において、400mAh/g以上の容量が得られた。

比較例1

市販のピッチ系活性炭(粒径10μm；比表面積2000m²/g)100重量部、アセチレンブラック10重量部およびPVdF10重量部とNMP300重量部とを混合して、スラリーを得た後、該スラリーを厚さ14μmの銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、厚さ60μmの電極を得た。得られた電極の密度は、0.61g/ccであった。

【0034】上記で得られた電極を作用極とし、金属リチウムを対極および参照極とし、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを3:7重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を電解液として、アルゴンドライボックス中で電気化学セルを作成した。リチウムのドーピングは、まずリチウム電位に対して1mVになるまで活物質重量に対して100mA/gの速度で行

い、さらにリチウム電位に対して1mVの定電圧を20時間印可して、ドーピングを終了した。次いで、活物質重量に対し100mA/gの速度でリチウム電位に対して2Vまで脱ドーピングを行ったところ、放電容量502mAh/g、初期効率12%の値を得た。

【0035】炭素質材料粒子としての活性炭に対する被覆層の形成を行なうことなく、活性炭をそのまま負極材料として使用する場合には、初期効率が著しく低く、また、電極密度が低いことが明らかである。従って、この負極材料(活性炭そのもの)を用いて、高エネルギー密度のリチウム系二次電池を得ることは難しい。

比較例2

天然黒鉛(粒径 $6\mu\text{m}$: 比表面積 $2.3\text{m}^2/\text{g}$)を100重量部、アセチレンブラック3重量部およびPVdF10重量部とNMP30重量部とを混合して、スラリーを得た。該スラリーを厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、厚さ $60\mu\text{m}$ の電極を得た。得られた電極の密度は、 1.38g/cc であった。

【0036】上記で得られた電極を作用極とし、金属リ*

*チウムを対極および参照極とし、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを3:7重量比で混合した溶媒に 1mol/l の濃度にLiPF₆を溶解した溶液を電解液として、アルゴンドライボックス中で電気化学セルを作成した。リチウムのドーピングは、まずリチウム電位に対して1mVになるまで活物質重量に対して100mA/gの速度で行い、さらにリチウム電位に対して1mVの定電圧を20時間印可して、ドーピングを終了した。次いで、活物質重量に対し100mA/gの速度でリチウム電位に対して2Vまで脱ドーピングを行ったところ、放電容量350mAh/g、初期効率83%の値を得た。

【0037】次いで、実施例1と同様にして、充電速度および放電速度を変化させて、容量測定を行った。

【0038】4000mA/gの放電あるいは5分の充電において、その容量は 50mAh/g 以下と実施例1に比べて、著しく低かった。

【0039】黒鉛系材料をそのままリチウム系二次電池の負極材料として使用する場合には、所望の容量特性を得ることは、できないことが明らかである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AL06 AL08 AM03
AM05 AM07 CJ02 CJ28 DJ16
DJ18 HJ07 HJ14 HJ17 HJ19
5H050 AA08 BA17 CB09 FA17 FA20
GA02 GA27 HA07 HA13 HA16